

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949

(WIGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
29. JUNI 1953

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTCHRIFT

№ 881 190

KLASSE 12 I GRUPPE 3

J 535 IVb / 12 I

Winston Ewart May und Thomas Reginald Scott, London
sind als Erfinder genannt worden

Imperial Chemical Industries Limited, London

Verfahren zur Herstellung von Kochsalz geringen Schüttgewichtes nach dem Siedeverfahren

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 23. Februar 1950 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 9. Oktober 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 13. Mai 1953

Die Priorität der Anmeldung in Großbritannien vom 23. Februar 1949 ist in Anspruch genommen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer neuen und verbesserten Form von Kochsalz (Natriumchlorid), welches gewisse Vorteile aufweist, die für den industriellen Verbrauch und für den Versand bedeutungsvoll sind, insbesondere besitzt dieses neue Kochsalz eine geringe Schüttdichte, gute Löslichkeit und frei fließende Eigenschaften.

Bei der Herstellung von Kochsalz mit diesen Eigenschaften ist es bisher notwendig gewesen, die Verdampfung unter Bedingungen durchzuführen, bei denen eine fast ungestörte Luft-Solefläche aufrechterhalten wurde, auf der plattenartige oder trichterförmige Kristalle wuchsen. Bei den Versuchen, eine Mehrfachverdampfung anzuwenden, entstanden immer würfelförmige Kristalle, die eine Schüttdichte von etwa 1 besaßen. Es wurden zahlreiche Labora-

toriumsversuche durchgeführt, um die Einwirkung von Zusatzstoffen auf die Kristallisation von Salz aus Sole zu prüfen, und bei verschiedenen dieser Versuche wurden Hohlwürfel und oktaedrische Kristalle erhalten, jedoch nicht in einer besonders leichten Form. Im übrigen wurden die meisten dieser Feststellungen in der Weise gemacht, daß ein Tropfen der Sole auf einem mikroskopischen Objektträger auskristallisieren gelassen wurde, und keines dieser Ergebnisse konnte unter derart geänderten Bedingungen bestätigt werden, die einer Verdampfung im industriellen Maßstab entsprechen.

Es wurde nun eine neue Form von Kochsalz hergestellt, welche an jedem Kristall spitze Ansätze besitzt, und die Kristalle dieser Form weisen ein verhältnismäßig großes Volumen pro Gewichtseinheit auf.

Es ist wesentlich, daß diese Spitzen in mehr als einer Ebene der Kristalle liegen und so eine voluminöse Packung ermöglichen, abgesehen hiervon ist jedoch die Größe und Form dieser Spitzen verhältnismäßig unbedeutend. Diese Form des Kochsalzes läßt sich leicht von den bekannten Formen unterscheiden insofern, als es eine Schüttdichte besitzt, die nicht über 0,7 g pro Kubikzentimeter liegt, wobei eine mikroskopische Prüfung dieser Salzkristalle (bei einer etwa 50fachen Vergrößerung) ergibt, daß diese Kristalle Spitzen aufweisen und eindeutig verschieden sind von den allgemein bekannten plattenartigen Kristallen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung besteht also die neue und verbesserte Form des Salzes aus dreidimensionalen Dendriten, welche eine Schüttdichte von nicht mehr als 0,7 g pro Kubikzentimeter aufweisen, d. h. also aus dendritischen Kristallen besteht, bei denen die charakteristischen Dendritarme oder -spitzen in drei Ebenen liegen. Derartige Kristalle wachsen gewöhnlich derart, daß mindestens drei Hauptspitzen oder nadelartige Arme entstehen, welche in mehr als einer Ebene liegen, wobei an diesen Hauptarmen gewöhnlich Seitenarme wachsen, wobei dieses Produkt eine Schüttdichte von nicht mehr als 0,7 g pro Kubikzentimeter aufweist.

Bei einer bevorzugten Form sind die dreidimensionalen dendritischen Kristalle mindestens 0,1 mm groß; und im allgemeinen liegt ihre Größe zwischen 0,3 und 1 mm. Bei dieser bevorzugten Ausführungsform besitzen die Kristalle eine Schüttdichte von 0,5 und 0,6 g pro Kubikzentimeter. Die wünschenswerteste Form der Kristalle besitzt auch Seitenarme oder Spitzen, welche sich in mehr als einer Ebene erstrecken, so daß selbst für den Fall, daß ein Kristall zufällig zerbrochen werden sollte, die Teile desselben immer noch die dreidimensionale Form und damit die erwünschten Eigenschaften aufweisen. Die dreidimensionalen dendritischen Kristalle besitzen gewöhnlich einen ziemlich langen, unregelmäßig verzweigten spitzigen Wuchs, wobei diese Spitzen an ihren Grundflächen verbunden sind und dort im allgemeinen dicker sind als an den Spitzen. Wenn sie sechs oder acht Zweige etwa gleicher Länge aufweisen, so sehen die unter starker Vergrößerung betrachteten Kristalle sternartig aus.

Die gemäß der Erfindung gebildete Form von Kochsalz backt nicht in der Weise zusammen, wie es bei den würfelförmigen Kristallen von Kochsalz der Fall ist, wenn diese an feuchter Luft stehen. Die neue Kochsalzform löst sich leicht in Wasser auf, sie besitzt ein großes Volumen pro Gewichtseinheit, und in feuchtem Klima hält es verhältnismäßig große Mengen von Sole, ohne zu tropfen. Kochsalz mit derartigen Eigenschaften ließ sich bisher nur in kostspieligen Apparaturen herstellen, und die Herstellung von solchem Kochsalz ist eine besondere Kunst, die jahrhundertlang in offenen Pfannen durchgeführt wurde, welche durch Feuer unterhalb der Pfannen erhitzt wurden, um hierdurch offene Kristalle zu erzeugen. Bei diesen Verfahren, bei denen auf offenen Herden gearbeitet wurde, wachsen die Kristalle auf der Oberfläche der Flüssigkeit, und eine Störung der Oberfläche wird dadurch vermieden, daß die Sole langsam ver-

dampft wurde. Hierbei können die Kristalle nicht weit in der Richtung senkrecht zu der Solenoberfläche wachsen. Je nach der Art, in der dieses Pfannenverfahren geleitet wird, und den Zusätzen, die in der Sole gelöst sind, werden Kristalle erhalten, die von dünner leichter Flockenform übergehen bis in ziemlich dicke hohltrichterartige Formen. Zusatzstoffe, die hierbei verwendet werden, umfassen Seife, Stärke, Alaun, Leim und Butter. Bei der Herstellung von solchem Kochsalz in offenen Pfannen wird jedoch sehr viel Brennstoff verbraucht, und zusätzliche Arbeit ist erforderlich, selbst in dem Fall, wenn in modernen Anlagen mit Dampferhitzung und mechanischer Förderung der Sole gearbeitet wird. Vergleichsweise sei festgestellt, daß die Herstellung von Kochsalz durch eine mehrfach wirkende Vakuumverdampfung hinsichtlich des Brennstoff- und Arbeitsverbrauches wesentlich wirtschaftlicher ist; jedoch war es bisher nur möglich, hierdurch kompakte Würfel- oder oktagonale Kristalle herzustellen.

Beim Verfahren gemäß der Erfindung zur Herstellung von Kochsalz mit geringem Schüttgewicht nach dem Siedeverfahren wird in der Weise vorgegangen, daß die Sole nach Zusatz eines das bevorzugte Wachstum der Kristallkeime an den Kristallecken bewirkenden Stoffes gekocht wird. Dabei erfolgt die Verdampfung der Sole zweckmäßig im wesentlichen in Abwesenheit von Luft, und zwar in der Weise, daß eine Kristallisation hauptsächlich in der Solenflüssigkeit selbst erfolgt. Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung findet eine so geringe Bewegung der Sole statt, daß keine Zerstörung der gebildeten Kristalle eintritt, und die Sole enthält einen Zusatzstoff, ein sog. Modifizierungsmittel, das aus folgenden Stoffen ausgewählt ist: 1. ein lösliches Salz einer Mono- oder Polycarbonsäure, welches nicht mehr als 20 Kohlenstoffatome enthält, oder 2. eine Verbindung der Formel $A(MX)_n$, worin A ein basisches Ion und M ein mehrwertiges Metall bezeichnet, welches X-Gruppen um sich verteilt aufweist, vorzugsweise entsprechend den Ecken eines Oktaeders, oder 3. einen stark wasserlöslichen Stoff, welcher eine sehr viskose Lösung ergibt, in der Kochsalz nur schwach löslich ist.

Unter einem Modifizierungsmittel wird ein Stoff verstanden, der die Kristallisation in den Mittelpunkt der Kristallflächen verhindert, wodurch die Kristallisation des Kochsalzes in Form von hohlfächigen Würfeln oder Oktaedern stattfindet. In extremen Fällen, wo die Konzentration des Modifizierungsmittels hoch ist oder wo dieses Mittel ungewöhnlich wirksam ist, wird diese Kristallisation nicht nur an den Mittelpunkten der Flächen, sondern auch an den Kanten verhindert, so daß die Bildung der Dendriten besonders an den Ecken zur Ausbildung kommt, wobei diese Dendriten Ansätze in drei Dimensionen aufweisen. Diese können bis zu acht Hauptzweige aufweisen, wenn sie nicht gebrochen werden, und diese acht Hauptzweige können an jedem Zweig Nebenzweige besitzen usw. Die zur Anwendung gelangenden Modifizierungsmittel gehören zu einer der drei Stoffklassen. Die erste Klasse von Stoffen, welche als Modifizierungsmittel verwendet werden, sind wasserlösliche Salze von Mono- oder Polycarbonsäuren, welche nicht mehr

als 20 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele dieser Klasse sind: Natriumpalmitat, Natriumlaurat, Natriumstearat, Natriumgluconat, Natriumformiat, Ammoniumsalicylat, Natriumphthalat, Ammoniummalat, Kaliummalat, Natriumfumarat, Natriumchloracetat und Natriumaminoacetat. Die zweite Klasse ist die bekannte Gruppe von Stoffen, welche oktaedrisch-koordinierte Komplexionen $A(MX_6)$ enthalten, wobei in dem Komplexion MX_6 die X-Gruppen um M herum in der gleichen Weise wie die Ecken eines Oktaeders angeordnet sind, und zwar etwa der Größe, daß sie in das NaCl-Gitter passen, wobei diese jedoch eine verschiedene Ladung zu der Einheit aufweisen, die sie ersetzen. Die ersetzte Einheit ist das Na-Ion, welches von 6 Cl-Ionen umgeben ist, oder umgekehrt. Diese Gruppe von Stoffen wird leicht von den wachsenden Salzkristallen aufgenommen. Die bevorzugten Stoffe dieser Gruppe sind die Eisenverbindungen, insbesondere $K_3(Fe(C_2O_4)_3)$, in der jede Oxalatgruppe zwei der koordinierten Teile liefert, $FeK(Fe(CN)_6)$, $Na_2(Fe(NO)(CN)_5)$, $K_3(Fe(CN)_6)$ und $K_3(Fe(CN)_6)$. Andere Verbindungen, die verwendet werden können, umfassen $(Co(NO_3)(NH_3)_5(NO_2)_2)(Co(NH_3)_4(H_2O)Cl)Cl$ und $K(Co(NH_3)_2(NO_2)_4)$. Die dritte Klasse von Stoffen enthält solche, die in Wasser stark löslich sind und Lösungen ergeben, welche 35 bis 80% Modifizierungsmittel enthalten, in denen das Salz im allgemeinen nur zu 1 bis 2% löslich ist und die sehr viskose Lösungen ergeben. Diese Klasse umfaßt Glycerin, Ammoniumnitrat, Natriumhydroxyd, Calciumchlorid, Äthylenglykol, Mannit, Glucose, Fructose und Saccharose.

Die Menge an angewandtem Modifizierungsmittel hängt sowohl von der Größe des gewünschten Effektes als auch von der Wirksamkeit des Mittels ab. In dem Fall, wo mit Ferro- und Ferricyanid gearbeitet wird, sind Mengen zwischen 0,00005 und 0,0005 Gewichtsprozent der Verbindung $A(MX_6)$ in der Ausgangssole ausreichend, um Höhlungen aufweisende Würfel oder dreidimensionale Dendriten bei Temperaturen bei über 100° zu erzeugen, jedoch wird es im allgemeinen bevorzugt, mit einer Sole zu beginnen, welche bis zu 0,005 Gewichtsprozent dieses Zusatzstoffes enthält, was von den obwaltenden Bedingungen abhängt. Bei anderen Stoffen dieser Art werden im allgemeinen Zusatzmengen von 0,02 Gewichtsprozent in der Ausgangssole bevorzugt. Von Carboxylaten werden größere Mengen benötigt, und einige derselben sind in der Sole nicht ausreichend löslich, um dreidimensionale Dendriten zu ergeben, obwohl durch diesen Zusatz hohlflächige Würfel erhalten werden. Im allgemeinen sind Mengen zwischen 0,005 und 0,02 Gewichtsprozent der monocarbonsauren Salze in der Sole ausreichend oder zwischen 0,5 und 2 Gewichtsprozent der Salze zweibasischer Säuren. Bei der dritten angegebenen Klasse von Zusatzstoffen sind Mengen von 20 und 60 Gewichtsprozent in der Sole erforderlich, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Die in jedem Fall erforderliche Menge wird zweckmäßig durch einen Vorversuch festgestellt.

Die Verdampfung erfolgt vorzugsweise durch Kochen bei Temperaturen von 35 bis 130° unter geeigneten absoluten Drucken. Das bevorzugte Ver-

dampfungsverfahren, insbesondere bei Anwendung der beiden ersten Klassen von Modifizierungsmitteln, erfolgt durch Mehrfachwirkung, um den Vorteil des geringen Brennstoffverbrauches voll auszunutzen, jedoch kann auch mit einer einfach wirkenden Verdampfung gearbeitet werden, wobei anderweitig brauchbarer Dampf erzeugt wird. Um den Kristallen die Möglichkeit zu geben, zu einer im Handel ansprechenden Größe von etwa 0,3 mm oder größer anzuwachsen, sollte der Verdampfer, wenn er von der üblichen mehrfach wirkenden Art ist, derart angeordnet sein, daß die Sole in der Verdampfungszone 2 bis 5 Gewichtsprozent Salz in Suspension enthält. Die Rührung wird beschränkt, um die Entstehung der gewünschten Kristallform zu ermöglichen und um ein Zerschneiden der Kristalle zu vermeiden. Wenn nämlich eine zu starke Rührung erfolgt, wie es der Fall ist, wenn in industriellen Vakuumverdampfern gearbeitet wird mit einer Dampferzeugungsgeschwindigkeit von 4000 cbm Dampf pro Quadratmeter Verdampferquerschnitt pro Stunde, sieht das Produkt nicht wie dreidimensionale Dendriten aus und besitzt eine Schüttdichte von etwa 0,75 g pro Kubikzentimeter. Wenn die Rührung hierbei jedoch eingeschränkt wird, ändert sich das Produkt bald, so daß es ein flaumiges dendritisches Aussehen annimmt, und seine Schüttdichte sinkt auf unter 0,70 g pro Kubikzentimeter. Der Grund hierfür kann darin gesehen werden, daß eine zu starke Zerstörung der Dendriten erfolgt, wenn die Rührung zu heftig ist. Es kann keine bestimmte Einheit der Rührungsmöglichkeit festgelegt werden, denn in jedem Falle ändert sich der Grad der zulässigen Rührung mit der Form und der Art der Apparatur. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß, wenn die erhaltenen Kristalle ein unzureichend dendritisches Aussehen besitzen und ein zu hohes Schüttgewicht aufweisen, durch Verringerung der Rührung eine beträchtliche Verbesserung des Produktes erzielbar ist. Es können auch andere Arten von Verdampfern angewandt werden einschließlich beispielsweise angetriebener Umlaufverdampfer, Verdampfer mit getrennten Heizkammern, wobei eine Verdampfung und Kristallisation beim Umlauf der darin eingeführten Flüssigkeit stattfindet und auch Gefäße, in denen die Sole heftig gekocht wird, indem sie von unten erhitzt wird und der Dampf abgezogen wird.

In den folgenden Beispielen ist die Erfindung erläutert, ohne jedoch hierauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1

Salzsole wurde von ihrem Calcium- und Magnesiumgehalt gereinigt, und zu 1 000 000 Gewichtsteilen Sole wurden 10 Teile $K_3(Fe(CN)_6)$ zugegeben. Der pH -Wert der Lösung betrug 10. Der Verdampfer, mit dem gearbeitet wurde, bestand aus einem Rohrsystem zwecks Erhitzung der Sole, einem Abdampfkessel, einer Kristallisationskammer und einer Pumpe, um die Sole durch dieses System hindurchzuleiten. Es wurde ein Vakuum angelegt, so daß in dem Verdampfungskessel das Sieden bei einer Temperatur von 90° stattfand. Der Umlauf wurde derart eingestellt, daß die Kristalle in der Kristallisationskammer verblieben, ohne daß sie durch den Aufwärtstrom

der Sole von dieser mitgerissen wurden. Die Erhitzung in dem Rohrsystem wurde derart eingestellt, daß die Temperaturerhöhung der Sole 4° betrug. Die Ausgangskristalle, welche der Kristallisationskammer zugegeben wurden, bestanden aus kleinen Würfeln, deren Wuchs sich jedoch vorwiegend an den Ecken entwickelte. Der Kristallwuchs an den Ecken der Ausgangswürfel entwickelte sich dann weiter und nahm ein verzweigtes Aussehen an. Die Kristalle wurden in der Suspensionskammer 2 bis 3 Stunden lang gehalten. Nach Verlauf dieser Zeit besaßen sie eine Länge zwischen 0,3 und 1 mm. Die Schüttdichte der getrockneten Kristalle betrug 0,45 g pro Kubikzentimeter.

15

Beispiel 2

Salzsole wurde von ihrem Calcium- und Magnesiumgehalt gereinigt, und 100 Teile Kaliumpalmitat wurden zu 1 000 000 Gewichtsteilen Sole zugegeben, deren pH -Wert 10 betrug. Der angewandte Verdampfer bestand aus einem geschlossenen Kessel, welcher die Sole enthielt und der mit einem dampferhitzten Rohrsystem ausgestattet war, wobei ein Dampfauslaß an dem oberen Ende und ein Salzauslaß am Boden vorgesehen war. An den Kessel wurde ein Vakuum angelegt, so daß die Sole bei 80° siedete.

Das Kochen bewirkte ein Umrühren der Sole in dem Verdampfer, und die gebildeten Salzkristalle blieben in der Sole suspendiert, bis sie groß genug gewachsen waren, um in den Salzauslaß im Boden des Verdampfers zu fallen. Diese Kristalle wuchsen hauptsächlich entlang den Ecken, und es entstanden hohlflächige Würfel, welche eine geringe Schüttdichte aufwiesen. Die Kristalle fielen in den Auslaß, wenn sie eine Größe von ungefähr 0,5 mm angenommen hatten. Das getrocknete Produkt besaß eine Schüttdichte von 0,7 g pro Kubikzentimeter.

Beispiel 3

Sole wurde mit Calciumchlorid gemischt, so daß der Siedepunkt der Lösung bei Atmosphärendruck 130° betrug. Der angewandte Verdampfer bestand aus

einem korrosionsbeständigen Kessel, der direkt durch Feuer erhitzt wurde. Er besaß einen Dampfauslaß und einen Soleeinlaß und war mit einer Rührvorrichtung ausgestattet. Die Sole wurde der siedenden Suspension absatzweise zugegeben, und nach jeder Solezugabe wurde Salz abgezogen. In den Zeiträumen zwischen den verschiedenen Solezugaben wurde die Verdampfung allmählich wieder auf den Siedepunkt zwischen 125 und 130° zurückgebracht. Nachdem sich stabile Bedingungen eingestellt hatten, wurden die Salzkristalle in Form von Dendriten mit einem Koordinatensystem erhalten, und in gewissen Fällen, wo die Arme der Kristalle kurz waren, hatten diese das Aussehen von sechseckigen dreidimensionalen Sternen. Die Schüttdichte dieser Salzkristalle betrug 0,6 g pro Kubikzentimeter.

PATENTANSPRÜCHE:

60

1. Verfahren zur Herstellung von Kochsalz geringen Schüttgewichtes nach dem Siedeverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß die Sole nach Zusatz eines das bevorzugte Wachstum der Kristallkeime an den Kristallecken bewirkenden Stoffes gekocht wird.

65

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verdampfung der Sole im wesentlichen in Abwesenheit von Luft erfolgt, und zwar in der Weise, daß eine Kristallisation hauptsächlich in der Solenflüssigkeit selbst erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß eine so geringe Bewegung der Sole erfolgt, daß keine Zerstörung der gebildeten Kristalle eintritt und wobei die Sole einen Zusatzstoff enthält, der aus folgenden Stoffen ausgewählt ist: 1. ein lösliches Salz einer Mono- oder Polycarbonsäure, welches nicht mehr als 20 Kohlenstoffatome enthält, oder 2. eine Verbindung der Formel $A(MX)_n$, worin A ein basisches Ion und M ein mehrwertiges Metall bezeichnet, welches X-Gruppen um sich verteilt aufweist, vorzugsweise entsprechend den Ecken eines Oktaeders, oder 3. einen stark wasserlöslichen Stoff, welcher eine sehr viskose Lösung ergibt, in der Kochsalz nur schwach löslich ist.

70

75

80